

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-286017

(43)Date of publication of application : 07.10.2003

---

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

---

(21)Application number : 2002-091582

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 28.03.2002

(72)Inventor : FUJII TAKASHI

SOMEYA MASAO

---

(54) METHOD FOR TRANSFERRING ALIGNED CARBON NANOTUBE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for transferring an aligned carbon nanotube film so as to transfer the film to a fixing substrate while keeping the alignment.

SOLUTION: The method for transferring an aligned carbon nanotube film is carried out by depositing metal particles on the surface of the aligned carbon nanotube film grown on a substrate surface while fixing a low melting point metal film on a fixing substrate, then bringing both films into contact with each other and heating the films at a temperature equal to or higher than the melting point of the low melting point metal so as to transfer the film to the fixing substrate while keeping the alignment.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-286017  
(P2003-286017A)

(43)公開日 平成15年10月7日(2003.10.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト*(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-91582(P2002-91582)

(22)出願日 平成14年3月28日(2002.3.28)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 藤井 尊

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学  
株式会社総合研究所内

(72)発明者 染谷 昌男

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学  
株式会社総合研究所内

(74)代理人 100117891

弁理士 永井 隆

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB07 CA20

(54)【発明の名称】 配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 配向性を保ちながらこの膜を固定用基板に転写させる、配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法を提供する。

【解決手段】 基板表面上に成長した配向性カーボンナノチューブ膜の膜面に金属粒子を付着させ、一方、固定用基板上に低融点金属膜を固定しておき、両者を接触させ、低融点金属の融点以上に加熱することにより、配向性を保ちながらこの膜を固定用基板に転写させる、配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】成長用基板表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する第一の工程と、該配向性カーボンナノチューブ膜の膜面に金属微粒子を付着させる第二の工程と、金属性の表面を有する固定用基板と該成長用基板上の配向性カーボンナノチューブ膜の膜面とを接触させ加熱する第三の工程と、該固定用基板から該成長用基板を剥離させる第四の工程からなることを特徴とする、配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項2】基板表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する工程が、単独では触媒作用を持たない元素を被覆し他の触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持させた基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該基板表面上に該基板と垂直方向に配向したカーボンナノチューブ膜を形成させることを特徴とする、請求項1に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項3】単独では触媒作用を持たない元素がアルミニウムあるいはゲルマニウムであることを特徴とする請求項2に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項4】触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持する方法が、含浸法、浸漬法、あるいはゾルゲル法である事を特徴とする、請求項2に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項5】炭素化合物が、飽和炭化水素化合物、不飽和炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物、含酸素炭化水素化合物からなる群から選ばれる1種あるいは2種以上の混合物であることを特徴とする、請求項2に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項6】金属微粒子の金属がPd、Pt、Ag、Au、In、AlあるいはGe、またはこれらの金属の少なくとも2種から成る事を特徴とする、請求項1に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項7】金属性の表面を有する固定用基板が、金属または合金の基板である事を特徴とする、請求項1に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項8】金属性の表面を有する固定用基板が、固定用の板に低融点金属または低融点合金を乗せた基板である事を特徴とする、請求項1に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項9】固定用の板が、導電性の板である事を特徴とする、請求項8に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項10】固定用の板が、半導体性の板である事を特徴とする、請求項8に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項11】固定用の板が、絶縁性の板である事を特徴とする、請求項8に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項12】低融点金属または低融点合金の融点が、100～500℃である事を特徴とする、請求項8に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項13】固定用の板が、予め導電用の回路を形成させた絶縁性の板である事を特徴とする、請求項8に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【請求項14】剥離後の成長用基板を、焼成、研磨あるいは洗浄の少なくとも一つを行う事により、再使用することを特徴とする、請求項1に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に成長した配向性カーボンナノチューブ膜を、配向性を保ったまま他の基板に転写する方法に関する。本発明は、電子放出源、アクチュエーター、電池の電極、ガス分離膜、センサー、エネルギー貯蔵などの用途に配向性カーボンナノチューブ膜を使用する上で好適である。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、1991年に飯島澄男氏によって発見されたもので(Nature, 354, pp. 56-58 (1991))、一般的な形状は、直径1～100nm、長さ1～100μmであり、非常に細長い中空のチューブ状の炭素材料である。カーボンナノチューブの用途としては、電子放出源、アクチュエーター、電池の電極、ガス分離膜、センサー、エネルギー貯蔵など広い分野で提案、期待されている。但し、これらの用途にカーボンナノチューブを用いる場合、個々のチューブの特徴を集約でき、効果的かつ容易に装置に組み込めることができる形状として、チューブが一方向に配向している形状を成している事が好ましい。

【0003】過去に垂直方向にカーボンナノチューブが配向した基板を作製した例は、国際特許WO 00/30141、特開2000-109308あるいは特開2001-20071などに開示されている。しかしながら、これらの方法で用いられる基板は、高温下で炭素化合物を分解する事により、カーボンナノチューブを成長させるので、基板の材質が強く制約されてしまう。すなわち、熱や化学反応に耐性のある基板に限定せざるを得ない。

【0004】一方、特開2001-102381では、基板上に垂直配向したカーボンナノチューブを成長させた後、基板を溶解することにより、成長基板からカーボンナノチューブを独立させているが、基板溶解後は個々のチューブはランダム配向になってしまう。また、WO/0063115では基板上に垂直配向したカーボンナノチューブ膜を配向性を保たせながら基板から剥がす操作が記載されているが、他の基板に固定させる具体的な方法は記されていない。

【0005】WO/0073204では、基板上に垂直配向したカーボンナノチューブを成長させ、配向性カーボンナノチ

ューブ膜の膜面に金属膜を形成した後、形成した金属膜とそれに付着した配向性カーボンナノチューブ膜を同時に成長基板から剥がす事で、配向性カーボンナノチューブ膜を成長基板から金属膜へ転写する方法を開示している。しかしながら、この方法では、第二の基板として選定される金属としては蒸着やスパッタリングなどで膜を形成する事ができるものに限られてしまう。従って既存の基板の表面に配向性カーボンナノチューブ膜を転写し固定する事はできない。また、膜を形成させるまで蒸着やスパッタリングを行うためには、大きなエネルギーを必要とし、長い時間がかかるなど操作として煩雑であり、大面積の配向膜の転写には向かない。さらに、記載されている方法だけでは配向性カーボンナノチューブ膜を部分的に転写させて、第二の基板上にパターン形成させる事はできない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような既存技術の問題点を解決するもので、金属性の表面を有する任意の基板を固定用基板として選ぶ事ができ、配向性カーボンナノチューブ膜を簡便な方法で転写させ、しかも広い面積への転写を可能とし、さらには配向膜のパターン形成にも利用できる事で、配向性カーボンナノチューブ膜の広範囲な応用をもたらす事を目的としている。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための手段として、本発明の配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法では、成長用基板表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する第一の工程と、該配向性カーボンナノチューブ膜の膜面に金属微粒子を付着させる第二の工程と、金属性の表面を有する固定用基板と該成長用基板上の配向性カーボンナノチューブ膜の膜面とを接触させ加熱する第三の工程と、該固定用基板から該成長用基板を剥離させる第四の工程からなることを特徴としている。

【0008】尚、基板表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する工程に関しては、簡便な方法で大面積の配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する方法として、本出願人が先に出願した特願2001-120357に準拠している。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明する。本実施形態における配向性カーボンナノチューブ膜の転写方法は、成長用基板表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する第一の工程と、該配向性カーボンナノチューブ膜の膜面に金属微粒子を付着させる第二の工程と、金属性の表面を有する固定用基板と該成長用基板上の配向性カーボンナノチューブ膜の膜面とを接触させ加熱する第三の工程と、該固定用基板から該成長用基板を剥離させる第四の工程の、四つの工程から成る。

【0010】まず第一の成長用基板表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する工程では、単独では触媒作用を持たない元素を被覆し他の触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持させた基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該基板表面上に該基板と垂直方向に配向したカーボンナノチューブ膜を形成させる。

【0011】ここで、単独では触媒作用を持たない元素としては、アルミニウムあるいはゲルマニウムが好ましい。該基板に触媒作用を持つ金属を担持させる方法としては、含浸法、浸漬法、あるいはゾルゲル法等の、一般的な金属担持方法で良く、容易にかつ均等に金属種を大面積の基板上に担持させる事ができる。

【0012】カーボンナノチューブ膜を形成させる際に使用される炭素化合物は、適当な触媒の存在下で、カーボンナノチューブを生じさせるものなら何でも良く、例えば、メタン、エタン、プロパンなどの飽和炭素化合物、エチレン、プロピレン、アセチレンなどの不飽和炭素化合物、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭素化合物、メタノール、エタノール、アセトンなどの含酸素炭素化合物などが良く、好ましくは、メタン、エチレン、プロピレン、アセチレンである。該炭素化合物の導入形態としては、ガス状のまま導入しても良いし、アルゴンのような不活性ガスと混合して導入しても良いし、あるいは不活性ガス中の飽和蒸気として導入しても良い。また、ナノチューブに組み込まれるホウ素、窒素などのヘテロ元素を含む化合物を混ぜることで、ヘテロ元素含有ナノチューブとすることも可能である。該炭素化合物の分解反応としては、熱分解が最も一般的で、好ましい反応温度は400~1100℃（より好ましくは500~700℃）、好ましい反応圧力は1kPa~1MPa（より好ましくは10~300kPa）である。

【0013】第二の工程においては、第一の工程で作製した配向性カーボンナノチューブ膜の表面に金属微粒子を付着させる。この工程を省くと、次の第三の工程において、金属性の表面を有する固定用基板と配向性カーボンナノチューブ膜の膜面とを接触させ加熱しても両者が接着せず転写ができない。ここで使用される金属はPd、Pt、Ag、Au、In、AlあるいはGeなどの自然酸化されにくい金属またはこれらの金属の少なくとも2種のものを用いると良い。付着の方法としてはスパッタリングや蒸着などの、真空中で微粒子を飛ばす方法、微粒子が分散している液を塗付する方法などがある。付着する量としては、ナノチューブの膜面側の先端部分にある程度粒子として散在していれば良く、金属がナノチューブの先端部分を完全に覆う必要は無く、ましてや金属の膜を形成させる必要は全く無い。

【0014】第三の工程においては、金属性の表面を有する固定用基板と、第二の工程にて金属微粒子を付着させた該成長用基板上の配向性カーボンナノチューブ膜の

膜面とを接触させ加熱する。固定用の基板としては、表面が金属性の基板であれば良く、金属または合金の板、あるいは固定用の板の表面に金属または合金の薄片をのせた基板でも良い。固定用の板としては、金属または合金などの導電性の板でも良いし、シリコンウエハーなどの半導体性の板でも良いし、ガラス板やプラスチック板などの絶縁性の板でも良い。

【0015】ここで、加熱温度に関しては、固定用基板表面の金属あるいは合金の融点まで昇温する。この際、熱で溶けた金属あるいは合金と、配向性カーボンナノチューブ膜の膜面に付着させた金属粒子とが融着することによって、配向性カーボンナノチューブ膜を固定用基板表面に接着する事ができる。従って固定用の板の表面に金属や合金の薄片を乗せたものを固定用基板とする場合は、固定用の板の熱的ダメージを低減する意味で、低融点の金属または低融点合金を選んだ方が好ましい。これら低融点の金属または低融点合金の融点は100~500℃である事が好ましい。低融点金属としては、例えばインジウム、スズ、鉛、亜鉛などが良く、低融点合金としては、インジウム-スズ合金、スズ-鉛合金などが良い。この様にして、カーボンナノチューブを成長させる条件下では耐性の無い、金属あるいは合金の板、ガラス板、またはプラスチック板などにも、その表面に低融点の金属または低融点合金を乗せることにより、熱的なダメージを避けて配向性カーボンナノチューブ膜を転写する事ができる。

【0016】第四の工程で、該固定用基板から該成長用基板を剥離させる。該固定用基板の表面に接着した配向性カーボンナノチューブ膜は、配向性を保ったまま該成長用基板から剥離し、転写が完了する。

【0017】次に、配向性カーボンナノチューブ膜を転写させてパターン形成する方法を、ディスプレイの電子放出源に応用する場合を例にして説明する。この際、配向膜は例えば1mm角に区分されて、一個単位がそれぞれ各画素の電子源となり、各単位同士は互いに絶縁されてなければならない。そこで、固定用の基板としては、ガラスあるいはプラスチックのような絶縁性の板に低融点金属または低融点合金を乗せた固定用基板を準備する。ここで、絶縁性基板には予め導電用回路を形成させた方が、配向膜を転写させた後に形成させるよりも遥かに簡便である。

【0018】このようにして準備した、低融点金属または低融点合金を乗せた固定用基板に、金属微粒子が付着した配向性カーボンナノチューブ膜の膜面を接触させ、該金属または該合金の融点まで昇温し熱的に貼り合わせる。冷却後、該成長用基板を、該固定用基板から剥がすことで、該低融点金属または該低融点合金が乗った部分のみ、配向性カーボンナノチューブ膜を転写する事ができ、それ以外の絶縁性の板が剥き出しの部分には転写されない。以上の手順によって、配向性カーボンナノチュ

ーブ膜を区分し、互いに絶縁した状態で、固定用基板に転写する事ができる。導電性回路を含む場合の、配向性カーボンナノチューブ膜転写後の固定用基板の模式図を図1に示す。

【0019】上記の本発明の方法で配向性カーボンナノチューブ膜は成長用基板上で合成され、固定用基板に転写されるが、配向性カーボンナノチューブ膜を転写した後の成長用基板をリサイクルすることにより、より安価な配向性カーボンナノチューブ膜を工業的に提供できるようになる。すなわち、配向性カーボンナノチューブ膜を転写した後の成長用基板を、焼成、研磨あるいは洗浄の少なくとも一つを行う事によって、残留した配向性カーボンナノチューブ膜、酸化あるいは炭化してしまった金属元素あるいはその化合物を除く事ができる。この処理を行った基板を用いて第一の工程を施せば配向性カーボンナノチューブ膜を成長させることができ、第二以下の工程を繰り返すことにより、成長用基板を再使用しながら配向性カーボンナノチューブ膜を生産することができる。

#### 【0020】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明の方法を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

##### 実施例1

#### 基板上に配向性カーボンナノチューブ膜を成長させる工程（第一の工程）

シリカ25%、アルミナ75%の組成で、厚さ2mm、一辺75mmの角型シリカアルミナを基板として選び、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは0.5 $\mu$ mであった。この基板を、濃度0.2mol/lの硝酸コバルト水溶液に2時間浸漬した。基板を引き上げた後、400℃、3時間空気中で焼成した。焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを1000cm<sup>3</sup>/minで送風しながら管状炉を700℃まで昇温した。続いて、700℃に保持したまま、1000cm<sup>3</sup>/minのアルゴンにプロピレンを300cm<sup>3</sup>/minで混合させて管状炉内に送風した。プロピレン/アルゴン混合ガスを20分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

【0021】反応終了後、基板表面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察した結果、基板上側に厚さ約100 $\mu$ mの配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。この基板の断面を30°傾けて撮影した像を図2に示す。また、この配向膜の透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行ったところ、配向膜を構成するカーボンナノチューブは、外径5~8nm、5~7層程度の多層ナノチューブであった。

#### 【0022】成長した配向性カーボンナノチューブ膜を転写する工程（第二から第四までの工程）

表面に厚さ0.1mmのインジウム薄板を乗せた銅板を固定用基板とした。まず、得られた配向性カーボンナノチューブ膜の膜面にPtスパッタリングを10分間行った。次に、配向性カーボンナノチューブ膜のPt粒子が付着した面と、銅板のインジウム薄板を乗せた側とを接触させたまま、アルゴン雰囲気下で180℃まで加熱した。冷却後、両者を剥がす事でインジウム薄板の全面に配向性カーボンナノチューブ膜を転写させた。転写した配向膜の断面を30°傾けて撮影した像を図3に示す。

#### 【0023】実施例2

#### 基板上に配向性カーボンナノチューブ膜を成長させる工程（第一の工程）

実施例1と同様に配向性カーボンナノチューブ膜を成長させた。

#### 成長した配向性カーボンナノチューブ膜を転写する工程（第二から第四までの工程）

図4に示すように、ガラス板1上に、角型インジウム薄片5（厚さ0.1mm）が付着したものを固定用基板として準備した。また、図5に示すように、シリカアルミナ基板6に成長した配向性カーボンナノチューブ膜7の膜面に金スパッタリングを10分間行い、金粒子8を膜面近くのカーボンナノチューブの外壁に付着させた。次に、配向性カーボンナノチューブ膜7の金粒子が付着した面とガラス板1上にインジウム薄片5が付着した側とを接触させたまま、アルゴン雰囲気下で180℃まで加熱する。この様子を模式的に示したのが図6である。冷却後、両基板を剥がす事で、図7に示すようにインジウム薄片5に接触していた配向膜9は配向性を保ったまま成長用基板6から固定用基板1へと転写され、図8に示すようにインジウム薄片5に接触していなかった配向膜の一部分10は成長用基板6に残った。このようにして、ガラス板上に配向性カーボンナノチューブをパターン形成した。

#### 【0024】実施例3

実施例1にて配向性カーボンナノチューブ膜を剥離後に、シリカアルミナ基板を空気焼成炉にて800℃で焼成する。次に、10%硝酸にて18時間浸漬する。硝酸から引き上げた後、水洗浄し、再び空気焼成炉にて400℃で焼成する。冷却後、実施例1と同様の操作で配向性カーボンナノチューブ膜を合成したところ、SEM観察の結果、厚さ約80μmの配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。さらに、実施例1と同様の操作で配向膜の転写を行う事が可能であった。

#### 【0025】比較例1

実施例1と同様に配向性カーボンナノチューブ膜を成長させた。第二の工程を省略した以外は、実施例2と同様の操作を行った。冷却後、両基板を剥がしたが、配向性カーボンナノチューブ膜は成長用基板に乗ったままで、全く転写されなかった。

#### 【0026】

【本発明の効果】配向性カーボンナノチューブ膜の転写において、金属性の表面を有する任意の基板を固定用基板として選ぶ事ができ、簡便な方法で広い面積への転写を可能とし、さらには配向膜のパターン形成にも利用できる事で、配向性カーボンナノチューブ膜の広範囲な応用をもたらす事ができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】導電性回路を含む配向性カーボンナノチューブ膜転写後の固定用基板の模式図

【図2】配向性カーボンナノチューブ膜を形成させた、シリカアルミナ基板の断面のSEM像

【図3】インジウム薄板上に転写された配向性カーボンナノチューブ膜の断面のSEM像

【図4】インジウム薄片を乗せた固定用ガラス基板

【図5】金スパッタリングを行った、成長用基板上の配向性カーボンナノチューブ膜

【図6】固定用基板上のインジウム薄片面と、成長用基板上の金スパッタリングを行った配向性カーボンナノチューブ膜面とを接触させた模式図。

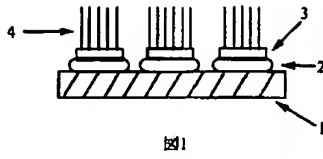
【図7】固定用基板上に転写された配向性カーボンナノチューブ

【図8】転写されずに成長用基板に残った配向性カーボンナノチューブ

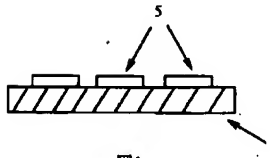
#### 【符号の簡単な説明】

- 1ーガラス板
- 2ー導電性回路
- 3ー低融点金属
- 4ー転写された配向性カーボンナノチューブ
- 5ーインジウム薄片
- 6ー成長用シリカアルミナ基板
- 7ー基板上に成長した配向性カーボンナノチューブ膜
- 8ー金粒子
- 9ーインジウム薄片上に転写された配向性カーボンナノチューブ
- 10ー成長用基板に残った配向性カーボンナノチューブ

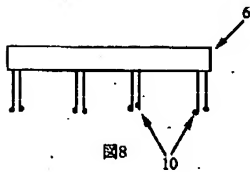
【図 1】



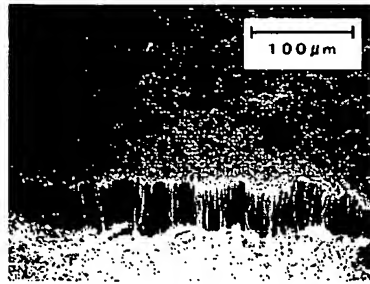
【図 4】



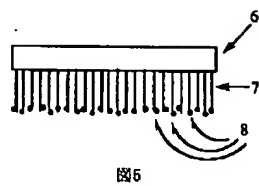
【図 8】



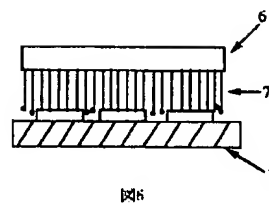
【図 2】



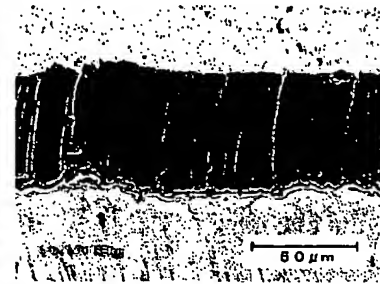
【図 5】



【図 6】



【図 3】



【図 7】

